

VERWENDUNG VON POLYMERISATEN ZUR STÄRKEMODIFIZIERUNG

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymerisaten zur
5 Stärkemodifizierung, wobei die Polymerisate in Form deren Poly-
merpulver oder als wässrige Polymerdispersion eingesetzt wer-
den.

Zur Herstellung von biologisch abbaubaren Formkörpern wird häu-
10 fig Stärke eingesetzt. Stärke, insbesondere destrukturierte
Stärke, ist im getrockneten Zustand aber meist hart und spröde
und bei höheren Temperaturen nicht verformbar. Durch Wasserzu-
gabe lösen sich teilweise die inneren Bindungen und die Masse
wird weicher und formbar. Diese Verformbarkeit kann durch Zuga-
15 be von thermoplastischen Polymeren erhöht werden, um eine
extrudierbare oder spritzgußfähige Masse zu erhalten. Häufig
wird die Stärke mit Restfeuchtigkeit in einem eigenen Schritt
vorbehandelt (destrukturiert) und pelletiert. Diese Pellets
werden dann zusammen mit Polymergranulaten thermomechanisch in
20 die gewünschte Form gebracht.

Aus der EP-A 327505 ist bekannt, granulär, destrukturierte
Stärke und granuläre, wasserunlösliche Thermoplasten zu mi-
schen, und aus der Schmelze dieser Mischung zu Formkörpern zu
25 verarbeiten.

In der WO-A 99/29733 wird ein Prozess beschrieben, bei dem Kar-
toffelschalen und -reste zusammen mit bioabbaubaren Polymeren
und Weichmachern durch thermomechanische Behandlung zu Körpern
30 mit guter mechanischer Festigkeit und biologischen Abbaubarkeit
geformt werden.

Die EP-A 611804 betrifft extrudierbare Stärkezusammensetzungen
aus thermoplastischem Polyvinylalkohol, thermoplastisch modifi-
35 zierter Stärke, insbesondere hydroxypropylierter Stärke und
Weichmacher.

In der EP-A 522358 werden thermoplastisch verarbeitbare Massen aus Stärke und extrem hochmolekularen Acrylatpolymere beschrieben, die gut entformbare, feste Formkörper ergeben.

- 5 Die EP-A 1229075 beschreibt ein thermoplastisches Polymerkomposit auf Basis nativer Stärke, einem synthetischen Polymer, einem Verträglichkeitsvermittler, einem Destrukturierungsmittel und einem Schichtsilikat.
- 10 Es bestand die Aufgabe thermoplastisch modifizierte Stärkezusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, welche neben sehr guter Verarbeitbarkeit, auch zu Formkörpern führen, welche sich durch erhöhte Festigkeit, insbesondere im nassen Zustand, auszeichnen.
- 15 Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polymerisaten, in Form deren Polymerpulver oder als wässrige Polymerdispersion, zur Stärkemodifizierung, dadurch gekennzeichnet, dass mit Schutzkolloid und/oder Emulgator stabilisierte Polymerisate
- 20 aus einer oder mehreren Comonomereinheiten aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide eingesetzt werden, welche gegebenenfalls noch 0.1 bis
- 25 20.0 Gew.-% funktionelle Comonomer-Einheiten aus der Gruppe umfassend Carboxyl-, Hydroxyl-, Epoxy- und NH-funktionelle, ethylenisch ungesättigte Comonomere, enthalten, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf das Gesamtgewicht des Polymerisats beziehen.
- 30

Geeignete Vinylester sind Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 15 C-Atomen, beispielsweise VeoVa9^R oder VeoVa10^R (Handelsnamen der Firma Shell). Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Geeignete Monomere aus der Gruppe der Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure sind Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen. Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Norbornylacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Norbornylacrylat.

Geeignete Diene sind 1,3-Butadien und Isopren. Beispiele für copolymerisierbare Olefine sind Ethen und Propen. Als Vinylaromataten können Styrol und Vinyltoluol copolymerisiert werden. Aus der Gruppe der Vinylhalogenide wird üblicherweise Vinylchlorid eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polymerisat noch 0.1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisats, ein oder mehrere Comonomereinheiten aus der Gruppe umfassend carboxylfunktionelle, hydroxyfunktionelle, epoxyfunktionelle und NH-funktionelle Comonomere.

Geeignete carboxylfunktionelle Comonomere sind ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren mit 2 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäure und Maleinsäure. Die Carboxylfunktion kann auch durch Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid in das Copolymer eingeführt werden. Geeignete hydroxyfunktionelle Comonomere sind Hydroxyalkylacrylate und Hydroxyalkylmethacrylate mit C₁-bis C₈-Alkylrest, vorzugsweise Hydroxyethylacrylat und -methacrylat, Hydroxypropylacrylat und -methacrylat, Hydroxybutylacrylat und -methacrylat. Geeignete epoxyfunktionelle Comonomere sind Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat. Geeignete NH-funktionelle Comonomere sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkylol-funktionelle Comonomere mit C₁- bis C₄-Alkylol-Rest, bevorzugt N-Methylol-Rest, wie N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat, C₁- bis C₄-

Alkylether von N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid und N-Methylolallylcaramat, beispielsweise deren Isobutoxyether, sowie C₁- bis C₄-Alkylester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcaramats.

- 5 Besonders bevorzugt werden N-Methylol-funktionelle Comonomereinheiten, am meisten bevorzugt werden N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcaramat, C₁- bis C₄-Alkylether von N-Methylolacrylamid wie der Isobutoxyether. Der
10 Anteil an funktionellen Einheiten beträgt bevorzugt 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymers.

Bevorzugt sind die nachfolgend genannten Polymere, welche gegebenenfalls noch die eben genannten, funktionelle Gruppen enthaltenden Einheiten, in den eben beschriebenen Mengen aufweisen:

- Vinylacetat-Polymerisate;
- Vinylester-Ethylen-Copolymere, wie Vinylacetat-Ethylen-Copolymere;
- 20 Vinylester-Ethylen-Vinylchlorid-Copolymere, wobei als Vinylester bevorzugt Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und/oder ein oder mehrere copolymerisierbare Vinylester wie Vinyllaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 5 bis 15 C-Atomen, insbesondere
25 Versaticsäurevinylester (VeoVa9^R, VeoVa10^R), enthalten sind; Vinylacetat-Copolymere mit einem oder mehreren copolymerisierbaren Vinylester wie Vinyllaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer alpha-verzweigten Carbonsäure mit 5 bis 15 C-Atomen, insbesondere Versaticsäure-Vinylester
30 (VeoVa9^R, VeoVa10^R), welche gegebenenfalls noch Ethylen enthalten;
- Vinylester-Acrysäureester-Copolymerisate insbesondere mit Vinylacetat und Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch Ethylen enthalten;
- 35 Vinylester-Acrysäureester-Copolymerisate mit Vinylacetat und/oder Vinyllaurat und/oder Versaticsäure-Vinylester und Acrysäureester, insbesondere Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch Ethylen enthalten;

- (Meth)acrylsäureester- und Styrol-Polymerisate wie
Copolymerisate mit n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat;
Copolymerisate von Methylmethacrylat mit Butylacrylat und/oder
2-Ethylhexylacrylat, und/oder 1,3-Butadien;
- 5 Styrol-1,3-Butadien-Copolymere und Styrol-(Meth)Acrylsäure-
ester-Copolymere wie Styrol-Butylacrylat, Styrol-Methylmeth-
acrylat-Butylacrylat oder Styrol-2-Ethylhexylacrylat, wobei als
Butylacrylat n-, iso- und t-Butylacrylat eingesetzt werden
kann.
- 10 Besonders bevorzugt werden Vinylester-Polymerisate, insbesonde-
re Vinylacetat-Polymerisate, Vinylacetat-Ethylen-Copolymeri-
sate, Vinylacetat-Ethylen-Vinylchlorid-Copolymerisate, Vinyle-
ster-Acrylsäureester-Copolymerisate insbesondere mit Vinylacetat
15 und Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat. Am meisten be-
vorzugt werden N-Methylol-funktionelle Vinylester-Polymerisate
wie Vinylacetat-N-Methylolacrylamid-Copolymerisate und Vinyl-
acetat-Ethylen-N-Methylolacrylamid-Copolymerisate.
- 20 Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Co-
monomere erfolgt dabei so, dass die Polymerisate eine Glasüber-
gangstemperatur Tg von -30°C bis +120°C, vorzugsweise +10°C bis
+80°C aufweisen. Die Glasübergangstemperatur Tg der Polymerisa-
te kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calo-
25 rimetry (DSC) ermittelt werden. Die Tg kann auch mittels der
Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox
T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt: $1/Tg = x_1/Tg_1 + x_2/Tg_2 + \dots + x_n/Tg_n$, wobei x_n für den Massebruch
(Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und Tg_n die Glasübergangs-
30 temperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist. Tg-
Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Edi-
tion, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.
- Die Herstellung der Polymerisate kann mittels bekannter radika-
35 lisch initierter Polymerisationsverfahren erfolgen, beispiels-
weise mittels wässriger Suspensionspolymerisation oder wässri-
ger Emulsionspolymerisation. Bevorzugt ist die Emulsionspolyme-
risation. Zur Trocknung der Lösungen beziehungsweise Dispersio-

- nen können alle gängigen Trocknungsverfahren angewendet werden: Sprühtrocknung, Walzentrocknung, Gefriertrocknung, Bandtrocknung, Koagulation mit anschließender Wirbelschichttrocknung.
- Bevorzugt zur Herstellung von in Wasser redispersierbaren Polymerpulvern werden Sprühtrocknungs- und Walzentrocknungsverfahren angewendet. Bei der Trocknung können gegebenenfalls noch Additive wie Flammenschutzmittel, Weichmacher, Füllstoffe, und Komplexbildner zugegeben werden.
- Emulgatorstabilisierte Polymerisate enthalten 1 bis 20 Gew.-% Emulgator, bezogen auf Polymerisat. Geeignete Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren, beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- oder Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobornsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenoxylen, oder nichtionische Tenside wie Alkylpolyglykolether oder Alkylarylpolyglykolether mit 8 bis 40 Ethylenoxid-Einheiten.

Bevorzugt werden mit Schutzkolloid stabilisierte Polymerisate. Geeignete Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole, Polyvinylacetale, Polyvinylpyrrolidone, Cellulosen und deren Derivate wie Carboxymethyl-, Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-Derivate, Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren Copolymere, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere, Stärke, Dextrine. Der Schutzkolloid-Anteil beträgt im allgemeinen 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymerisats.

Bevorzugt sind teilverseifte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas (Methode nach Höppler

bei 20°C, DIN 53015). Bevorzugt sind auch teilverseifte, hydrophob modifizierte Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 95 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 1 bis 30 mPas. Beispiele hierfür sind teilver-
5 seifte Copolymerisate von Vinylacetat mit hydrophoben Comonomeren wie Isopropenylacetat, Vinylpivalat, Vinylethylhexanoat, Vinylester von gesättigten alpha-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 oder 9 bis 11 C-Atomen, Dialkylmaleinate und Dialkylfumarate wie Diisopropylmaleinat und Diisopropylfumarat, Vinylchlorid, Vinylalkylether wie Vinylbutylether, Olefine wie Ethen und Decen. Der Anteil der hydrophoben Einheiten beträgt vorzugswei-
10 se 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des teil-verseiften Polyvinylalkohols. Es können auch Gemische der ge-nannten Polyvinylalkohole eingesetzt werden.

15 Weitere bevorzugte Polyvinylalkohole sind teilverseifte, hydrophobierte Polyvinylalkohole, die durch polymeranaloge Umsetzung, beispielsweise Acetalisierung der Vinylalkoholeinheiten mit C₁- bis C₄-Aldehyden wie Butyraldehyd erhalten werden. Der
20 Anteil der hydrophoben Einheiten beträgt vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des teilverseiften Po-lyvinylacetats. Der Hydrolysegrad beträgt von 80 bis 95 Mol-%, vorzugsweise 85 bis 94 Mol-%, die Höpplerviskosität (DIN 53015, Methode nach Höppler, 4 %-ige wässrige Lösung) von 1 bis 30
25 mPas, vorzugsweise 2 bis 25 mPas.

Am meisten bevorzugt werden Polyvinylalkohole mit einem Hydro-lysegrad von 85 bis 94 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 3 bis 15 mPas (Methode nach Höppler
30 bei 20°C, DIN 53015. Die genannten Schutzkolloide sind mittels dem Fachmann bekannter Verfahren zugänglich.

Geeignete Stärken sind dem Fachmann bekannt. Die Stärke kann aus beliebigen Quellen stammen. Beispiele sind Kartoffelstärke,
35 Maisstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapioka-Stärke. Die Stär-ke kann auch aus Abfällen, beispielsweise Kartoffelresten oder Kartoffelschalen, gewonnen werden oder deren Gemisch sein. Die Stärke kann in nativer Form, als destrukturierte Stärke, und

als chemisch modifizierte Stärke, beispielsweise als hydroxyal-
kylierte Stärke, eingesetzt werden.

Die Polymerivate, in Form deren wässrigen Dispersion, deren Po-
5 lymerpulver, insbesondere deren in Wasser redispersierbaren
Pulver werden dabei in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, vor-
zugsweise 5 bis 25 Gew.-% eingesetzt, jeweils Polymerisatge-
wicht bezogen auf den Stärkeanteil. Gegebenenfalls können die
damit erhältlichen Stärkezusammensetzungen noch weitere Zusatz-
10 stoffe enthalten, wie zusätzliche Bindemittel, beispielsweise
solche auf Basis von biologisch abbaubaren Polyestern, Füll-
stoffe, Fasern jeglicher Art, insbesonders Fasern aus natürli-
chen Rohstoffen wie Cellulose (Holzpartikel, Holzmehl, Holzfa-
sern), Stroh, Baumwolle, , sowie Pigmente, Gleitmittel und
15 Weichmacher wie Glycerine, Sorbitole.

Besonders vorteilhaft ist die Verwendung der Polymerivate in
Stärkezusammensetzungen, welche neben Stärke und Polymerisat
noch Celluloseanteile in Form von Holzpartikel, Holzfasern und
20 Holzmehl enthalten. Üblicherweise betragen die Gew.-Anteile in
dieser Mischung 20 bis 80 Gew.-% Celluloseanteil, 10 bis 50
Gew.-% Stärke und 5 bis 50 Gew.-% Polymerisat, wobei sich die
Anteile jeweils auf 100 Gew.-% aufaddieren. Diese Zusamenset-
zungen eignen sich zur Herstellung von Holzextrudaten, welche
25 sich durch deren glatte Oberfläche auszeichnen.

Zur Herstellung der Stärkezusammensetzungen werden der Stärke-
anteil und das Polymerisat, sowie gegebenenfalls weitere Zu-
satzstoffe miteinander vermischt. Vorzugsweise wird der Stärke-
30 anteil in Pulverform mit dem pulverförmigen Polymerisat ver-
mischt, und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe zugegeben. Die
Stärkezusammensetzungen können als Klebstoffe, vorzugsweise
Hotmelts, eingesetzt werden oder zu Formkörpern weiterverarbei-
tet werden.

35 Vor der Weiterverarbeitung zu Formkörpern wird die Stärkezusam-
mensetzung gegebenenfalls noch mit Wasser angeteigt. Vorzugs-
weise bis zu einem Wasseranteil an der Gesamtmasse von 10

bis 40 Gew.-%. Bei der Verwendung von Polymerdispersionen kann dieser Wasseranteil auch über die Polymerdispersion eingetragen werden. Die Weiterverarbeitung kann mit den für die Verarbeitung von Thermoplasten gebräuchlichen Werkzeugen mittels Extrudieren, Blasextrudieren, Schaumextrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Tiefziehen erfolgen. Vorzugsweise wird so vorgegangen, dass die Komponenten vorgemischt oder getrennt in das Werkzeug, beispielsweise einem Extruder, dosiert werden, und bei Temperaturen von 70°C bis 150°C, vorzugsweise 80°C bis 10 120°C, verarbeitet werden.

Auf diese Weise werden verrottbare und nicht verrottbare Formkörper, beispielsweise Blumentöpfe und Verpackungsmaterialien wie Verpackungsfüllkörper (Schaumextrudate) oder Folien, zugänglich. Unter verrottbar ist dabei zu verstehen, dass die Anforderung der Norm EN 13432 erfüllt wird.

Mit der erfindungsgemäßen Verwendung werden Formteile zugänglich, die eine gute mechanische Festigkeit, reduzierte Wassерempfindlichkeit, geringere Wasserquellung aufweisen und verrottbar sind. Insbesondere beim Einsatz von Polymerisaten in Form deren Redispersionspulver können bei der Pelletierung ein höherer Durchsatz, stabilere und besser gebundene Pellets erhalten werden. Die thermoplastische Weiterverarbeitung der Pellets wird gefördert. Die Wasserquellung ist geringer, die Festigkeit und Elastizität ist höher und bei der Weiterverarbeitung (Extrusion oder Spritzguß) kann der Zusatz weitere thermoplastischer Polymere reduziert werden oder ganz unterbleiben.

Überraschend ist, dass insbesondere die vernetzbare N-Methylol-Funktionen enthaltenden Polymerisate die thermoplastische Verarbeitung der Stärke nicht behindern, sondern sogar stabilisieren. Als Polymerpulver liegen diese als gut rieselfähiges und dosierbares Pulver vor, das sich besser und schneller im thermomechanischen Prozeß einarbeiten und verteilen lässt als üblicherweise eingesetzte Polymerzusätze wie Polylactate oder Biopolyester.

Beispiele:

Es wurden folgende Materialien eingesetzt:

- 5 Stärkepulver aus Kartoffelresten mit einer Restfeuchte von < 10 Gew.-%.
Redispersionspulver auf Basis eines Vinylacetat-N-Methylol-acrylamid-Copolymerisats stabilisiert mit einem teilverseiften Polyvinylalkohol.

10

Herstellung der Probekörper:

- Das Stärkepulver wurde, gegebenenfalls nach Trockenmischung mit dem Redispersionspulver, mit 30 Gew.-% Wasser angeteigt und
15 nochmals in einer Retschmühle RM100 10 min lang homogenisiert. Die erhaltene Paste wurde auf teflonisiertem Gewebe eingerahmt von einem 2 mm dicken Rahmen ausgebreitet und dann mit der vorhandenen Restfeuchte in einer Presse für 3 min bei 120 bar Druck und 120°C PlattenTemperatur thermomechanisch verpresst.
20 Zur Beseitigung des entstehenden Dampfdrucks wurden dabei 3 Lüftungsschritte in 40 sec Abstand durchgeführt. Nach 5 min Wasserkühlung wurde die Presse geöffnet, aus den erhaltenen Platten wurden Probekörper geschnitten und bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz (< 1 Gew.-% Restfeuchte) liegengelas-
25 sen.

Mit diesen Probekörpern wurden das Quellverhalten und Auslösung bei Wasserlagerung und die Zugfestigkeiten untersucht.

30 Bestimmung der Wasserquellung

Zur Prüfung der Wasserquellung wurden Probekörper mit einer Fläche von 2 x 2 cm², und einer Dicke von 1.6 bis 1.7 mm verwendet und bei 21°C in Wasser zunächst 24 h gelagert. Nach Ab-
35 trocknung der Proben mit einem Tuch wurde die Gewichts- und Dickenzunahme sofort (24 h nass) und nach 24 h-Luftlagerung (24 h trocken) gemessen. Dann wurden die Proben wieder in Wasser für weitere 7 Tage eingelegt und nach Abtrocknung Gewichts- und Di-

ckenzunahme bestimmt (7 d nass). Nach 1 Woche Trockenlagerung wurde erneut die verbleibende Gewichts- und Dickenveränderung gemessen (7 d trocken).

- 5 In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse, als Mittelwerte von 5 Einzelmessungen, zusammengefasst. Untersucht wurden Probekörper aus reiner Stärke und mit verschiedenen Zusatzmengen von Redispersionspulver

10

Tabelle 1:

Wasserquellung von Pressplatten aus Stärke mit verschiedener Zusatzmenge an Polymerisat

Zusatz [Gew%]	% Gewichtsänderung				% Dickenänderung			
	24 h nass	24 h trocken	7 d nass	7 d trocken	24 h nass	24 h trocken	7 d nass	7 d trocken
0	39.3	22.9	Zerfall		17.7	5.5	Zerfall	
6	41.7	-17.8	45.7	-46.8	20.8	-4.9	14.8	-73.0
10	40.1	-17.3	44.8	-34.6	17.6	-7	7	-69.4
15	34.5	-17.9	39.7	-38.7	8.4	-7.9	8.6	-68.3

- Der Zusatz von Polymerisat zeigt eine signifikante Verbesserung der Wasserfestigkeit der Probekörper. Insbesondere wird ein Zerfall bei längerer Wasserlagerung schon bei geringen Zugabemengen von 6 Gew.-% Polymerisat verhindert. Die Kurzzeitquellung (nach 24 h) wird bei Zugaben von 15 Gew.-% Polymerisat drastisch verringert. Die negativen Werte nach der Trocknung weisen auf einen gewissen wasserlöslichen Anteil in der Stärke hin, der auch durch die Zugabe von Polymerpulver nicht wasserbeständig eingebunden werden kann.

Zugfestigkeiten

Für die Zugfestigkeitsprüfung wurden Probestreifen 10 mm breit, 12 mm lang, und 1.6 bis 1.75 mm dick verwendet und mit einer Einspannlänge von 80 mm und Abzugsgeschwindigkeit von 5.0 mm/min bei Normklima (50 % Luftfeuchte, 23°C) Zugversuche bis 5 zum Bruch durchgeführt.

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse (Mittelwerte von 6 Einzelmessungen) zusammengefasst. Untersucht wurde Stärke ohne Zusatz und mit verschiedenen Zusatzmengen von Redispersionspulver:

10

Tabelle 2:
Zugfestigkeiten von Pressplatten der Stärke-Redispersion-Mischungen (zweikomponentig)

15

RD-Pulver	E-Modul N/mm ²	Reissspannung N/mm ²	Dehnung %	Bruchspannung N/mm ²	Bruchweg mm
Gew.-%					
0	3400	5.09	0.195	3.74	0.178
6	3820	5.63	0.162	4.22	0.147
10	3220	7.02	0.373	5.11	0.369
15	3540	7.97	0.300	6.83	0.315

Während sich das Elastizitätsmodul kaum ändert, erhöht sich 20 die maximale Reissspannung deutlich mit steigender Zugabe von Redispersionspulver. Das Material bleibt hart und zeigt geringe Dehnung bei maximaler Zugkraft.

Die Prüfungen zeigen auf, dass die Festigkeit von Stärkeformkörpern mit Zugaben von bis zu 15 % deutlich verbessert werden 25 kann.

Pelletierversuche:

Für den Einsatz des Materials als formgebende Masse in Extrusion und Spritzguß wurden Pelletierversuche durchgeführt.

Die Homogenisierung und Pelletisierung zum Granulat wurde in einem Doppelschneckenextruder 20 D durchgeführt, bei Temperaturen von 80 °C bis 110 °C. Es wurden Pellets erhalten, die mit Zusatz von Polymerisat fester und staubfreier waren.

- 5 Von diesen Pellets wurde die Wasserquellung untersucht und eine deutliche Reduzierung der Wasserquellung, sowie eine Verbesserung der Festigkeit nach der Wasserlagerung festgestellt.

- 10 Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

Tabelle 3: Wasserquellung der Pellets aus Stärke-Redisperion-Mischung

15

Nr.	Zusammen-setzung	Rest-H ₂ O [%]	H ₂ O-Auf-nahme [%]	Bemerkung
1	Stärke	5.6	177	Pellets haben Form beibehalten, sind doppelt so groß gequollen, von 3.89 mm auf 5.04 mm, Wasser gelb, Pellets weich, streichfähig
2	Stärke + 15% RD-Pulver	5.8	132	Pellets haben die Form beibehalten, Pellets um 0.5 -faches größer gequollen, Wasser gelb, Pellets etwas härter

- 20 Versuche mit dreikomponentigen Materialmischungen aus Stärke, Redispersionspulver und thermoplastischem Polyester:

Zu den bereits oben beschriebenen Materialien Stärke und Redispersionspulver wurde folgender thermoplastischer Kunststoff eingearbeitet, um eine thermoplastisch gut verarbeitbare Mischung zu erhalten:

- 5 Linearer Polycaprolacton-Polyester mit durchschnittlichem Molekulargewicht von 50000, Schmelztemperatur von 60°C, und einem Schmelzfluß (bei 80°C, 44 psi) von 1.9 g / 10 min.
- 10 Eine Mischung aus (75-x) Gew.-% Stärke, 25 Gew.-% Polyester und x Gew.-% Redispersionspulver wurde auf einem Mischwalzwerk bei 130°C Walzentemperatur für 30 min (bzw. bei Anwesenheit des Redispersionspulvers für 5 min) plastifiziert und homogenisiert und ein Walzfell mit einer Dicke von 1 mm hergestellt.
- 15 Bei der Verarbeitung konnte überraschenderweise die Walzzeit durch die Zugabe vom Redispersionspulver signifikant von 30 min auf 5 min reduziert werden.
- 20 Dieses Walzfell wurde geschichtet und in einer Presse für 3 min bei 120 bar Druck und 130°C Plattendtemperatur thermomechanisch zu einer Materialplatte mit einer Dicke von 1.7 mm verpresst. Daraus wurden Prüfstreifen 20.0 mm breit, 200 mm lang geschnitten und Zugprüfungen mit einer Einspannlänge 100 mm und Abzugs-
- 25 geschwindigkeit 5.0 mm/min bei Normklima (50 % Luftfeuchtigkeit, 23°C) durchgeführt.
- 30 Die Ergebnisse sind als Mittelwerte aus 6 Einzelmessungen in der Tabelle 4 zusammengestellt:
- 35 Sowohl die Reisskraft wie auch die Dehnung nehmen mit Erhöhung der RD-Pulvermenge erheblich zu. Das RD-Pulver verbessert neben der thermoplastischen Verarbeitbarkeit auch die erhaltenen Materialeigenschaften deutlich. Die Formteile werden fester, elastischer und bruchsicherer.

Zugfestigkeiten von Pressplatten aus dreikomponentigen Mischungen von Stärke (75-x %), Polyester (25 %) und RD-Pulver (x %)

RD-Pulver x %	E-Modul N/mm ²	Reisskraft N/mm ²	Dehnung %	Spannung beim Bruch N/mm ²	Bruchweg mm
0	21700	41.7	0.318	41.2	0.615
4.5	21400	72.7	0.571	70.4	1.050
7.5	23100	117	1.270	115	2.280
11.25	23000	102	1.190	102	2.210
37.5	22600	129	1.300	129	2.560

5

Versuch mit dreikomponentigen Materialmischungen aus Stärke, Redispersionspulver und partikulärem Holzmehl

- 10 Zu 20 Gew.-Teilen Maisstärke wurden 10 Gew.-Teile des Redispersionspulvers und 60 Gew.-Teile partikuläres Holz, wie es beim Holzverarbeiten durch Sägen und Fräsen mit einer Restfeuchtigkeit von ca. 10 % anfällt, mit 2 Gew.-Teilen linearem PE-Wachs als Gleitmittel gemischt und in einem Extruder bei Temperaturen um 150°C und Druck um 200 bar zu Pellets (3 mm) geformt.
- 15 Die Pellets wurden in einem konischen Doppelschneckenextruder bei 150°C und einem Druck um 200 bar zu einem Formteil extrudiert.
- Das erhaltene Formteil zeigte eine gleichmäßige glatte Oberfläche, die ähnlich einem Holzwerkstück gut verarbeitbar ist. Das Werkstück ist sehr stabil und weist eine Biegefestigkeit (nach ISO 868) von 31.5 N/mm² und ein Biege-E-Modul von 3650 N/mm² auf. Bei Wasserlagerung nimmt es nach 1 Stunde 11.6 % an Gewicht zu.

Patentansprüche:

1. Verwendung von Polymerisaten, in Form deren Polymerpulver oder als wässrige Polymerdispersion, zur Stärkemodifizierung, dadurch gekennzeichnet, dass mit Schutzkolloid und/oder Emulgator stabilisierte Polymerisate aus einer oder mehreren Comonomereinheiten aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, Diene, Olefine, Vinylaromaten und Vinylhalogenide eingesetzt werden, welche gegebenenfalls noch 0.1 bis 20.0 Gew.-% funktionelle Comonomer-Einheiten aus der Gruppe umfassend Carboxyl-, Hydroxyl-, Epoxy- und NH-funktionelle, ethylenisch ungesättigte Comonomere, enthalten, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf das Gesamtgewicht des Polymerisats beziehen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Polymerisate aus einer oder mehreren Comonomereinheiten aus der Gruppe umfassend Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen verwendet werden.
- 25 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 0.1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisats, ein oder mehrere Comonomereinheiten aus der Gruppe umfassend carboxylfunktionelle, hydroxylfunktionelle, epoxy- und NH-funktionelle Comonomere enthalten sind.
- 30 4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass N-Alkylol-funktionelle Comonomereinheiten mit C₁- bis C₄-Alkylol-Rest enthalten sind.
- 35 5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Comonomereinheiten abgeleitet von N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcaramat, C₁- bis C₄-Alkylether von N-Methylol-

acrylamid, N-Methylolmethacrylamid und N-Methylolallylcarbamat, sowie C₁- bis C₄-Alkylester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats, enthalten sind.

- 5 6. Verwendung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
· dass als Polymerisate Vinylacetat-Polymerisate, Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisate, Vinylacetat-Ethylen-Vinylchlorid-Copolymerisate oder Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate verwendet werden.
- 10 7. Verwendung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
dass die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere so erfolgt, dass die Polymerisate eine Glasübergangstemperatur Tg von -30 °C bis +120 °C haben.
- 15 8. Verwendung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
dass der Schutzkolloid-Anteil 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymerisats, beträgt.
- 20 9. Verwendung nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
dass als Schutzkolloid ein oder mehrere enthalten sind, aus der Gruppe umfassend Polyvinylalkohole, Polyvinylacetale, Polyvinylpyrrolidone, Cellulosen, Cellulose-Derivate, Poly(meth)acrylsäure, Copolymerisate von (Meth)-acrylaten mit carboxylfunktionellen Comonomereinheiten, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylsulfonsäuren und deren Copolymere, Melaminformaldehydsulfonate, Naphthalinformaldehydsulfonate, Styrolmaleinsäure- und Vinylethermaleinsäure-Copolymere, Stärke, Dextrine.
- 25 10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Schutzkolloid Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 85 bis 94 Mol-% und einer Höpplerviskosität, in 4 %-iger wässriger Lösung von 3 bis 15 mPas (Methode nach Höppler bei 20 °C, DIN 53015 enthalten sind.
- 30
- 35

11. Verwendung nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke in nativer Form, als destrukturierte Stärke, oder als chemisch modifizierte Stärke eingesetzt wird.
- 5 12. Verwendung nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzkolloid-stabilisierten Polymerisate, in Form deren wässrigen Dispersion oder Polymerpulver in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-% verwendet werden.
- 10 13. Verwendung nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärkezusammensetzung als Klebstoffe verwendet wird.
14. Verwendung nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärkezusammensetzung zur Weiterverarbeitung zu Formkörpern verwendet wird.
- 15 15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Weiterverarbeitung mittels Extrudieren, Blasextrudieren, Schaumextrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Tiefziehen erfolgt.
- 20 16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärkezusammensetzung noch zusätzliches Bindemittel auf der Basis von biologisch abbaubarem Polyester enthält.
17. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärkezusammensetzung noch Celluloseanteile in Form von Holzpartikeln, Holzfasern und Holzmehl enthält.
- 30 18. Verwendung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Weiterverarbeitung zu verrottbaren Formkörpern erfolgt.
- 35 19. Verwendung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Weiterverarbeitung zu verrottbaren Folien erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/002534

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92/10539 A (HENKEL KGAA) 25 June 1992 (1992-06-25) example 1 -----	1,2, 6-15, 17-19
X	DE 197 11 712 A (WACKER CHEMIE GMBH) 24 September 1998 (1998-09-24) examples 1,2 -----	1-13
X	EP 0 611 804 A (AIR PROD & CHEM) 24 August 1994 (1994-08-24) cited in the application table 1A -----	1,2, 6-15, 17-19
X	DE 196 11 671 A (LAY GUSTAV) 9 January 1997 (1997-01-09) example 4h -----	1-3, 6-12, 14-19
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

27 August 2004

Date of mailing of the International search report

06/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002534

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 38 672 A (BIOP BIOPOLYMER GMBH) 15 February 2001 (2001-02-15) page 3, lines 6-10, 63-67 -----	1, 2, 6-9, 11, 12, 14-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/002534

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9210539	A 25-06-1992	DE WO EP JP US	4038732 A1 9210539 A1 0560823 A1 6503110 T 5439953 A	11-06-1992 25-06-1992 22-09-1993 07-04-1994 08-08-1995
DE 19711712	A 24-09-1998	DE AU WO	19711712 A1 6831798 A 9842772 A1	24-09-1998 20-10-1998 01-10-1998
EP 0611804	A 24-08-1994	US CA EP JP	5362778 A 2115298 A1 0611804 A1 6248150 A	08-11-1994 17-08-1994 24-08-1994 06-09-1994
DE 19611671	A 09-01-1997	DE	19611671 A1	09-01-1997
DE 19938672	A 15-02-2001	DE WO EP	19938672 A1 0110949 A1 1282662 A1	15-02-2001 15-02-2001 12-02-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/002534

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L3/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 92/10539 A (HENKEL KGAA) 25. Juni 1992 (1992-06-25) Beispiel 1	1,2, 6-15, 17-19
X	DE 197 11 712 A (WACKER CHEMIE GMBH) 24. September 1998 (1998-09-24) Beispiele 1,2	1-13
X	EP 0 611 804 A (AIR PROD & CHEM) 24. August 1994 (1994-08-24) in der Anmeldung erwähnt Tabelle 1A	1,2, 6-15, 17-19
X	DE 196 11 671 A (LAY GUSTAV) 9. Januar 1997 (1997-01-09) Beispiel 4h	1-3, 6-12, 14-19
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

27. August 2004

06/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Petelaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002534

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 38 672 A (BIOP BIOPOLYMER GMBH) 15. Februar 2001 (2001-02-15) Seite 3, Zeilen 6-10, 63-67 _____	1, 2, 6-9, 11, 12, 14-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002534

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9210539	A	25-06-1992	DE WO EP JP US	4038732 A1 9210539 A1 0560823 A1 6503110 T 5439953 A	11-06-1992 25-06-1992 22-09-1993 07-04-1994 08-08-1995
DE 19711712	A	24-09-1998	DE AU WO	19711712 A1 6831798 A 9842772 A1	24-09-1998 20-10-1998 01-10-1998
EP 0611804	A	24-08-1994	US CA EP JP	5362778 A 2115298 A1 0611804 A1 6248150 A	08-11-1994 17-08-1994 24-08-1994 06-09-1994
DE 19611671	A	09-01-1997	DE	19611671 A1	09-01-1997
DE 19938672	A	15-02-2001	DE WO EP	19938672 A1 0110949 A1 1282662 A1	15-02-2001 15-02-2001 12-02-2003